

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-134340

(43)Date of publication of application : 28.05.1996

(51)Int.Cl.

C08L 67/06  
C08L 67/06  
C08J 11/10  
C08K 7/02  
C08L 67/02  
C08L 67/04  
C08L 77/00

(21)Application number : 06-280444

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO  
LTD

(22)Date of filing : 15.11.1994

(72)Inventor : TERADA TAKAHIKO  
YAMAGATA YOSHIKAZU  
ONISHI HIROSHI

(54) THERMOSETTING COMPOSITION, ITS PRODUCTION, MOLDING MATERIAL,  
METHOD FOR DECOMPOSITION TREATMENT OF THERMOSETTING COMPOSITION  
AND APPARATUS FOR DECOMPOSITION TREATMENT OF THERMOSETTING  
COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a thermosetting composition capable of readily carrying out the decomposition treatment in disposal and a molding material and provide methods both for producing the composition and for decomposition treatment thereof and an apparatus for the decomposition treatment.

CONSTITUTION: This thermosetting composition is constituted so as to uniformly disperse polycaprolactone in an unsaturated polyester resin and a molding material is constituted by using the composition as a substrate. When the composition and the molding material are disposed of, they are immersed in a decomposing solution containing at least a base and a monohydric alcohol to thereby readily carry out the decomposition treatment at normal temperatures. The separating and classifying treatment of the decomposing solution after the decomposition treatment is performed according to a filtering, a distilling away and a dissolving means by using this apparatus for the decomposition treatment.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-134340

(43)公開日 平成8年(1996)5月28日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 67/06	MS J			
	Z A B			
C 0 8 J 11/10	CFD			
C 0 8 K 7/02				
C 0 8 L 67/02	LPD			

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 14 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平6-280444

(22)出願日 平成6年(1994)11月15日

(71)出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72)発明者 寺田 貴彦

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(72)発明者 山縣 芳和

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(72)発明者 大西 宏

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

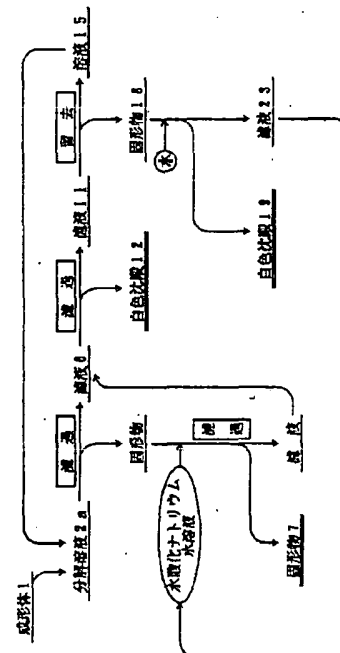
(74)代理人 弁理士 東島 隆治 (外1名)

(54)【発明の名称】 熱硬化性組成物、その製造方法、モールド材、熱硬化性組成物の分解処理方法および熱硬化性組成物の分解処理装置

(57)【要約】

【目的】 廃棄時の分解処理が容易な熱硬化性組成物、その製造方法、モールド材およびその分解処理方法と分解処理装置を提供する。

【構成】 不飽和ポリエステル樹脂中にポリカプロラクトンが均一に分散するように熱硬化性組成物を構成し、またそれらを基材としてモールド材を構成する。前記組成物およびモールド材が廃棄されたときには、少なくとも塩基と1価アルコールを含む分解溶液に浸漬することにより、常温で容易に分解処理される。また分解処理装置を使用することにより、分解処理後の分解溶液においては、濾過、留去、溶解の手段をもって分別処理される。



1

2

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも不飽和ポリエステル樹脂とポリカプロラク톤を含み、前記不飽和ポリエステル樹脂100重量部に対して、ポリカプロラク톤が3重量部以上10重量部以下である熱硬化性組成物。

【請求項2】 ポリカプロラク톤の分子量が1万以上7万以下である請求項1記載の熱硬化性組成物。

【請求項3】 さらにポリエステル繊維またはポリアミド繊維を含有する請求項1記載の熱硬化性組成物。

【請求項4】 さらに水を含み、これを多数の水滴状態に分散保持している請求項1、2または3記載の熱硬化性組成物。

【請求項5】 さらに多数の気泡を含み、これらを多孔質状態に分散保持している請求項1、2または3記載の熱硬化性組成物。

【請求項6】 請求項1、2、3、4または5記載の熱硬化性組成物を基材とするモールド材。

【請求項7】 少なくとも不飽和ポリエステル樹脂とポリカプロラク톤を含む硬化前の熱硬化性組成物中に、水を分散させる工程と、これを多数の水滴状態に分散保持させたまま硬化させる工程とを含む熱硬化性組成物の製造方法。

【請求項8】 少なくとも不飽和ポリエステル樹脂とポリカプロラク톤を含む硬化前の熱硬化性組成物中に、水を分散させる工程と、これを多数の水滴状態に分散保持させたまま硬化させる工程と、直ちに水滴状態にある水分を揮発させて多孔質状の組成物とする工程とを含む熱硬化性組成物の製造方法。

【請求項9】 少なくとも不飽和ポリエステル樹脂とポリカプロラク톤を含む熱硬化性組成物を、少なくとも一種の塩基と一種の1価アルコールを含む分解溶液に浸漬する工程を含む熱硬化性組成物の分解処理方法。

【請求項10】 少なくとも不飽和ポリエステル樹脂とポリカプロラク톤を含む熱硬化性組成物に対して、この組成物を少なくとも一種の塩基と一種の1価アルコールを含む分解溶液に浸漬した状態に保持する保持手段と、分解液中に不溶の固形分を濾過する濾過手段と、前記濾過後の濾液から少なくとも1価アルコールを含む溶媒を留去する留去手段と、前記濾過後の固形分および前記留去後の固形分から少なくとも飽和酸を溶解分離する分離手段とを有する熱硬化性組成物の分解処理装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、強度、耐熱性に優れており工業材料に広く利用されている熱硬化性組成物、特に使用後の廃棄処理が容易な熱硬化性組成物、その製造方法、それを基材とするモールド材およびその分解処理方法と分解処理装置に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】熱硬化性樹脂は、1990年1年間に約

2000万トン生産されており、1985年からは毎年、年間数パーセントの割合で伸びを示してきた。熱硬化性樹脂としては、例えばエポキシ樹脂、フェノール樹脂、ポリウレタン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、ポリイミド樹脂などがある。これら樹脂は単独で用いられることもあるが、多くは複合材料として用いられ、例えば不飽和ポリエステルでは、生産量の約80%は繊維強化プラスチック(FRP)として使用されている。不飽和プラスチックは、それとともに用いる主な構成材料としてガラス繊維の他に、炭酸カルシウム、タルクやシリカ等の無機材料やパルプ、木材等の有機系材料を含有している。このように無機質など充填材、添加剤の配合、繊維による強化が容易なことから、成形材料、積層板、接着剤、塗料等の工業分野、民生分野に様々な使われ方をしている。

【0003】一方、これら樹脂は硬化反応により3次元化し、一般的には不溶不融の固体となるため、従来から分解処理は困難であり、再生処理、再利用には適合し難いものであるとされ廃棄するしかなかった。しかし廃棄物問題が注目されるにつれて、再利用・再資源化技術開発が必要とされ、熱分解による原料化などが検討され始めたが、熱硬化性樹脂の有する硬さ、強度の大きさ、耐熱性、難燃性、耐薬品性といった利点が、逆に廃棄物処理を技術的な面から困難なものにしている。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】前記のように廃棄物問題はますます深刻さを増し、廃棄された樹脂の減容化技術、再利用のための処理技術などの開発が急がれている。特に繊維強化された不飽和ポリエステルは、漁船、タンク、あるいは住宅機材など大型製品の製造に多用されているため廃棄物の分解、再生処理が深刻である。また熱硬化性樹脂の多くは、その強度的な大きさなどから構造材として使われることが多く、そのためモータのモールド材として使われるように、金属などその他の素材を包含している場合が多々見受けられる。金属などは樹脂材料よりも高価な有価物であり、その再生及び再利用の可能性を阻んでいるという点は、より大きな問題となっている。つまり熱硬化性樹脂に対して従来の構成、処理方法では、廃棄物問題を解決できていないのが現状である。従って本発明は、廃棄されたときの処理が容易な熱硬化性組成物、その製造方法とモールド材、およびその簡易な分解処理方法と分解処理装置を提供することを目的とする。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するため、本発明の熱硬化性組成物は、少なくとも不飽和ポリエステル樹脂とポリカプロラク톤を含み、前記不飽和ポリエステル樹脂100重量部に対して、ポリカプロラク톤が3重量部以上10重量部以下であるよう構成されている。

【0006】上記熱硬化性組成物において、ポリカプロラク톤は、その分子量が1万以上7万以下であることが望ましい。

【0007】また、本発明の一具体例において、前記熱硬化性組成物は、少なくとも不飽和ポリエステル樹脂とポリカプロラク톤を含み、更にポリエステル繊維またはポリアミド繊維を含有するよう構成されている。

【0008】また、本発明の他の一具体例において、前記熱硬化性組成物は、さらに水を含み、これらを多数の水滴状態に分散保持しているよう構成されている。

【0009】また、本発明の別の一具体例において、前記熱硬化性組成物は、さらに多数の気泡を含み、これらを多孔質状態に分散保持しているよう構成されている。

【0010】本発明のモールド材は、少なくとも不飽和ポリエステル樹脂とポリカプロラク톤を含む上記熱硬化性組成物を基材として構成されている。

【0011】また、本発明は、少なくとも不飽和ポリエステル樹脂とポリカプロラク톤を含む硬化前の熱硬化性組成物中に、水を分散させる工程と、これを多数の水滴状態に分散保持させたまま硬化させる工程とを含む熱硬化性組成物の製造方法をも提供する。

【0012】さらに、本発明は、少なくとも不飽和ポリエステル樹脂とポリカプロラク톤を含む硬化前の熱硬化性組成物中に、水を分散させる工程と、これを多数の水滴状態に分散保持させたまま硬化させる工程と、直ちに水滴状態にある水分を揮発させて多孔質状の組成物とする工程とを含む熱硬化性組成物の製造方法をも提供する。

【0013】本発明の熱硬化性組成物の分解処理方法は、少なくとも不飽和ポリエステル樹脂とポリカプロラク톤を含む熱硬化性組成物を、少なくとも一種の塩基と一種の1価アルコールを含む分解溶液に浸漬する工程を含むように構成されている。

【0014】また、本発明の熱硬化性組成物の分解処理装置は、少なくとも不飽和ポリエステル樹脂とポリカプロラク톤を含む熱硬化性組成物に対して、この組成物を少なくとも一種の塩基と一種の1価アルコールを含む分解溶液に浸漬した状態に保持する保持手段と、分解液中に不溶の固形分を濾過する濾過手段と、前記濾過後の濾液から少なくとも1価アルコールを含む溶媒を留去する留去手段と、前記濾過後の固形分および前記留去後の固形分から少なくとも飽和酸を溶解分離する分離手段とを有するように構成されている。

【0015】

【作用】上記本発明の構成によれば、熱硬化性組成物は、不飽和ポリエステル樹脂100重量部にポリカプロラク톤が3重量部以上10重量部以下混入されて均一に分散した状態にあるため、本発明の熱硬化性組成物の分解処理方法により、少なくとも塩基と1価アルコールを含む分解溶液に浸漬することによって、分散する前記

ポリカプロラク톤の存在のために分解溶液が組成物中に速やかに浸透すると共に、ポリカプロラク톤が加溶媒分解される。次いで、組成物骨格を構成するエステル結合の中にも加溶媒分解を受けるものが現れ、組成物はこれら分解により3次元構造を失い、崩壊するため、十分に減容化でき、廃棄処理を容易にする。また、上記構成において不飽和ポリエステル樹脂に混入するポリカプロラク톤の分子量が1万以上7万以下であることにより、少なくとも塩基と1価アルコールを含む分解溶液に浸漬することによって分解性を発揮するのはもちろん、ポリカプロラク톤の混入が容易であり、かつ成形時の収縮防止効果を期待することができる。

【0016】また、本発明の構成によれば、熱硬化性組成物は、少なくとも不飽和ポリエステル樹脂とポリカプロラク톤を含み、更にポリエステル繊維またはポリアミド繊維を含有するため組成物強度は向上する。更に、少なくとも塩基と1価アルコールを含む分解溶液に浸漬することによって、分散するポリカプロラク톤だけでなく、ポリエステル繊維またはポリアミド繊維の存在のために、分解溶液が組成物中に速やかに浸透すると共に、ポリカプロラク톤および組成物強度を支えるポリエステルまたはポリアミド繊維も加溶媒分解を受ける。このとき組成物骨格を構成するエステル結合の中にも加溶媒分解を受けるものが現れるため、組成物は大きく強度を失い、崩壊するため、十分に減容化でき、廃棄処理を容易にする。

【0017】また、本発明の構成によれば、熱硬化性組成物は、少なくとも不飽和ポリエステル樹脂とポリカプロラク톤を含み、水を分散したまま硬化して成るため、非常に軽量で低コストであると共に、少なくとも塩基と1価アルコールを含む分解溶液に浸漬することによって、分散するポリカプロラク톤だけでなく水の存在のために分解溶液が組成物中に速やかに浸透すると共に、ポリカプロラク톤と組成物骨格を構成するエステル結合が加溶媒分解を受けるだけでなく、分散する水滴も分解溶液中に流出するため、組成物は大きく強度を失い、崩壊する。

【0018】また、本発明の構成によれば、熱硬化性組成物は、少なくとも不飽和ポリエステル樹脂とポリカプロラク톤を含み、水を分散し、そのまま硬化させた後、直ちに水分を揮発させて多孔質状としたため、通常のウレタンフォームなどよりも強度の大きいフォームとして使用できる。更に、少なくとも塩基と1価アルコールを含む分解溶液に浸漬することによって、多孔質状であるため、また分散するポリカプロラク톤の存在のために分解溶液が組成物中に非常に速やかに浸透すると共に、ポリカプロラク톤と組成物骨格を構成するエステル結合が加溶媒分解を受けるため、短時間で組成物は大きく強度を失い、崩壊する。

【0019】一方、本発明の構成によれば、モールド材

は、少なくとも不飽和ポリエステル樹脂とポリカプロラク톤を含む上記熱硬化性組成物いずれかを基材とするため、少なくとも塩基と1価アルコールを含む分解溶液に浸漬することによって、少なくともポリカプロラク톤の存在のために分解溶液が組成物中に速やかに浸透すると共に、少なくともポリカプロラク톤および組成物骨格を構成するエステル結合の一部が加溶媒分解を受け、モールド材はこれら分解により3次元構造を失い、崩壊するため、十分に減容化でき、廃棄処理を容易にする。

【0020】また、本発明の構成によれば、熱硬化性組成物の分解処理装置は、少なくとも不飽和ポリエステル樹脂とポリカプロラク톤を含む熱硬化性組成物を分解溶液に浸漬して保持する保持手段と、分解液中に不溶の固形分を濾過する濾過手段と、前記濾過後の濾液から少なくとも1価アルコールを含む溶媒を留去する留去手段と、前記濾過後の固形分および前記留去後の固形分から少なくとも飽和酸を溶解分離する分離手段を有するため、分解処理後の分解溶液は分別され、廃棄すること無く、本発明の分解処理方法を含めた各用途に再利用できる。

【0021】

【実施例】以下、本発明をその実施例により詳細に説明する。まず、本発明の熱硬化性組成物の好適な第1の実施例および本発明の熱硬化性組成物の分解処理方法の第1の実施例について説明する。本発明による熱硬化性組成物は、少なくとも不飽和ポリエステル樹脂に、ポリカプロラク톤を混入することによって得られる。以下、本発明による第1の実施例に関して熱硬化性組成物の製造方法および分解処理の結果を説明する。

【0022】〈実施例1-1〉熱硬化性組成物を、不飽和ポリエステル樹脂（日本触媒（株）製、商品名：エポラック）が80重量部、ポリカプロラク톤（分子量4万、ダイセル化学（株）製、商品名：ブラクセル）の30wt%スチレン溶液が20重量部となるように構成した。これら2成分をよく混合した後、混合物100重量部に対して1重量部の硬化剤第3級ブチルパーオキシベンゾエイト（日本油脂（株）製、商品名：パーブチルZ）を加え、120℃で30分間硬化させた。

【0023】なお、不飽和ポリエステル樹脂中には、あらかじめスチレンが30wt%混入されているため、熱硬化性組成物としては、38wt%のスチレンを含有することになる。

【0024】こうして不飽和ポリエステル樹脂100重量部に対して6.4重量部のポリカプロラク톤を混入した熱硬化性組成物を得ることができる。

【0025】なお、不飽和ポリエステル樹脂は、マレイン酸、フマル酸などの不飽和多塩基酸、フタル酸、イソフタル酸等の飽和多塩基酸と、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコールなどの

多価アルコールとの重縮合からなる不飽和ポリエステルを、スチレン、ビニルトルエン、ジアリルフタレート等の重合性ビニルモノマーに溶かした液状の樹脂である。この液状樹脂に、硬化剤、促進剤を加え、各用途に応じて成形することができる。本実施例で用いた不飽和ポリエステルは、マレイン酸、フタル酸、プロピレングリコールから成り、モル組成比は順に1:1:2である。

【0026】上記実施例と同様の手順で、不飽和ポリエステル樹脂と、ポリカプロラク톤のスチレン溶液との混合の比率を変えて硬化させることによって、不飽和ポリエステルに対するポリカプロラク톤混入量の異なる熱硬化性組成物を得ることができる。本実施例では、不飽和ポリエステル100重量部に対して、ポリカプロラク톤を1から15重量部まで混入した熱硬化性組成物を製造した。また、比較サンプルとして、ポリカプロラク톤を混入しない不飽和ポリエステル樹脂のみから成る熱硬化性組成物も同様に成形した。

【0027】なお本実施例では、これら熱硬化性組成物における不飽和ポリエステル樹脂を構成する不飽和ポリエステルと架橋剤であるスチレンの重量比は、56対38に固定してある。

【0028】また各熱硬化性組成物は硬化の際、厚さ1mmの板状に注型を行った後、注型板を10mm×20mmの長方形に切削し、分解処理実験の試料とした。

【0029】但し不飽和ポリエステル樹脂100重量部に対するポリカプロラク톤の混入量が12重量部を越える場合は、室温では均一混入させることが困難であり、例えば50℃程度の加熱によって溶解混入させた後、硬化させる必要がある。しかしこの場合、液状樹脂中には重合反応性の炭素-炭素二重結合が含まれるため必要以上に加熱することは避けなければならない。しかしやはり室温での保存安定性は悪く、ポリカプロラク톤を溶解させたのち速やかに硬化させることが望ましい。

【0030】これらポリカプロラク톤を混入した熱硬化性組成物の樹脂基本特性を調べ、不飽和ポリエステル樹脂単体から成る熱硬化性組成物と比較したところ、硬化性を示すゲル化時間、硬化時間はほぼ同じであり、射出成形、トランスファー成形による成形の際の成形性を判断するスパイラルフロー長さについても約1割短くなる程度で大きな問題はない。また不飽和ポリエステル樹脂のみから成る熱硬化性組成物の場合、成形時に約7%の収縮率を示したが、ポリカプロラク톤混入熱硬化性組成物では収縮率は減少し、不飽和ポリエステル樹脂100重量部に対してポリカプロラク톤3重量部以上混入した熱硬化性組成物では、収縮率0.1%以下となり、ポリカプロラク톤の混入が収縮防止機能を働かせていることが分かる。組成物成形体においても、ポリカプロラク톤混入量の多いものでは表面にまだら模様が形成されるスカミング現象が少し認められるが、機械的

強度などにおいては問題はなかった。

【0031】次にポリカプロラクトン混入量が異なる各熱硬化性組成物の板状成形試料を、塩基である水酸化ナトリウム1g、一価アルコール27g、水3gから成る\*

\*分解溶液に室温で浸漬することにより分解処理試験を行った。その結果を表1に示す。

【0032】

【表1】

不飽和ポリエステル樹脂 (重量部)	ポリカプロラク トン (重量部)	各時間後における重量変化率 (wt%)			
		50 hr	100 hr	200 hr	500 hr
100	なし	0	0	-1	-1
100	1	-1	-3	-4	-4
100	3	-4	-9	-8	-10
100	4	-13	-17	-23	-24
100	5	-24	-27	-29	-28
100	6	-10	-17	-27	-27
100	10	-13	-19	-30	-29
100	12	-21	-24	-29	-28
100	15	-16	-20	-28	-29

【0033】各試料とも、分解溶液の内部への浸透、加溶媒分解によって、重量減少を示した。ポリカプロラク  
30 トンを混入していない試料は、500時間後でも約1%の重量減少を示すにとまったのに比べ、ポリカプロラク  
トンを混入した全ての試料において混入量を上回る重量減少を示し、混入量が増えるに従ってその傾向が大きくなり、混入量10重量部以上で重量減少率は頭打ちとなる。

【0034】また、混入量3重量部以上の組成物では分解の程度が大きく、いくつかの片に分解されて崩壊状態にあり、各片も樹脂としての強度を有しておらず、内部  
40 まで分解されているのが判った。また、分解処理実験後の分解溶液の核磁気共鳴(NMR)の測定から、不飽和ポリエステルを構成するフタル酸の存在が確認された。従って上記構成を有する熱硬化性組成物は、混入ポリカ  
プロラクトンにおけるエステルだけでなく不飽和ポリエステル中のエステル結合部分も分解溶液によって、加溶媒分解処理されることが判った。

【0035】本実施例のように、不飽和ポリエステル樹脂100重量部に対して、ポリカプロラクトンが3重量  
50 部以上10重量部以下であるよう構成されている熱硬化性組成物は、従来の不飽和ポリエステル樹脂と比べ、成

形性、強度等において劣るものではなく、成形時の収縮防止性に優れており、塩基である水酸化ナトリウムと1  
価アルコールであるエタノールを含む分解溶液を用いることによって、室温程度の低温でも分解処理される。

【0036】なお、熱硬化性組成物は、以上の実験例で説明した構成及び製造方法に限定されるものではない。例えば、スチレン量においても本実施例に示した値に限定されず、むしろ本実施例での混入量より少なくした方が、分解溶液浸透性が向上し、分解処理を効率化するために好ましい。また、不飽和ポリエステルを構成する不飽和酸と飽和酸のモル比率においても、1対1に限定され  
40 ることはなく、むしろ本実施例の様に飽和酸の方が分解され析出することから、飽和酸量を多くした方が熱硬化性組成物の分解の程度は大きくなる。

【0037】また、組成もこれらに限らず、ガラス繊維、炭酸カルシウム、タルクやシリカ等の無機材料やパ  
ルプ、木材等の有機系材料を含有しても良い。なお、本発明による熱硬化性組成物の分解処理方法における分解  
50 溶液を構成するのは、以上の実験例で述べた塩基や1価アルコールに限定されるものでもなく、例えば、水酸化カリウム、水酸化バリウム、ナトリウムエトキシド、カリウムブトキシドなどの塩基やメタノール、プロパノール

ルなどのアルコールを用いることができるし、これらが混在していても良い。

【0038】また、本実施例で使用した水以外にも1価アルコールとなじみが良く、塩基の溶解を妨げない溶剤、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチレングリコール、ジエチルエーテル、ジオキサンなどが複数混入しても良い。また、不飽和ポリエステルを構成する架橋剤スチレンを増やせば、更にポリカプロラクトン

を混入することが可能であるが、本実験例表記の混入量を越えたところで分解性を向上させるものではない。

【0039】〈実施例1-2〉不飽和ポリエステル樹脂56重量部およびスチレン38重量部の混合物に、分子量がそれぞれ1万、3万、4万、5万、7万のポリカプロラクトンを6重量部混入した液状樹脂に硬化剤ジクミルパーオキサイド（日本油脂（株）製、商品名パークミルド）を1重量部混ぜ、良く混合した後、120℃で30分間硬化させ、熱硬化性組成物を得た。

【0040】また、各熱硬化性組成物は硬化の際、厚さ1mmの板状に注型を行った後、注型板を10mm×20mmの長方形に切削し、分解処理実験の試料とした。これら熱硬化性組成物は、成形性や強度などの物性において、実施例1で示した分子量4万のポリカプロラクトン混入熱硬化性組成物と同様、従来の不飽和ポリエステル樹脂硬化物とほとんど変わらなかった。分子量1万の\*

\*ポリカプロラクトンを混入した熱硬化性組成物については、他の分子量のポリカプロラクトンを混入した熱硬化性組成物よりも成形時の収縮防止性が少し低いが、実用上問題はない。

【0041】また、実施例1-1で、4万の分子量のポリカプロラクトンを不飽和ポリエステル樹脂100重量部に対して12重量部以上混入するのは、室温では少し困難な場合があることを述べたが、分子量が7万を越えると、本実施例での混入量程度でも、少し混入困難な場合があり、加熱によって均一混入を促す必要がある。

【0042】なお、これら樹脂の構成および製造方法は以上の実施例に限定されることはなく、例えば、炭酸カルシウム、珪酸カルシウム、硫酸バリウム、水酸化アルミニウム、タルク、マイカ等のフィラーや、ガラス繊維、炭素繊維などの強化剤、その他増粘剤、離型剤、着色剤などを混入してももちろん良い。

【0043】次に分子量の異なるポリカプロラクトンを混入した熱硬化性組成物の分解試料を、塩基であるナトリウムメトキシド1g、1価アルコールであるメタノール30gから成る分解溶液に室温で浸漬し、最大重量変化と外観変化を観察し分解程度を調べた。その結果を表2に示す。

【0044】

【表2】

混入カプロラクトンの分子量	最大重量変化率 (wt%)	外観変化
10,000	-10	柔らかいゴム様
30,000	-22	細片状に崩壊
40,000	-27	細片状に崩壊
50,000	-25	細片状に崩壊
70,000	-10	柔らかいゴム様

【0045】表2の結果から明かなように、塩基であるナトリウムメトキシドと1価アルコールであるメタノールの存在によって、分解溶液は効力を発揮し、浸漬試料は加溶媒分解を受け大きく重量減少を示した。また分解の程度は、混入ポリカプロラクトンの分子量に依存しており、4万で最も大きい重量減を示した。また分子量1万と7万の重量10wt%減でも、組成物は柔らかいゴム状に変化しており、粉砕、変形の処理を施し易い状態であった。

【0046】以上のように、不飽和ポリエステル樹脂にポリカプロラクトンを混入した熱硬化性組成物において、ポリカプロラクトンの分子量が1万以上7万以下であれば混入容易であり、収縮防止機能も働いていると共に、塩基であるナトリウムメトキシドと1価アルコールであるメタノールから成る分解溶液によって、室温にお

いても分解処理することができる。

【0047】なお、本発明による熱硬化性組成物の分解処理方法における分解溶液を構成するのは、以上の実施例で述べた塩基や1価アルコールに限定されるものでもなく、例えば、水酸化カリウム、水酸化バリウム、ナトリウムエトキシド、カリウムブトキシドなどの塩基やメタノール、プロパノールを用いることができる。また単成分のみならず、これらが複数混入しても良い。

【0048】また、その他の溶剤、例えば、水、アセトン、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジメチルホルムアミド、エチレングリコール、プロパンジオール、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジメチルアミンなど1価アルコールと相溶が可能であり、かつ塩基の溶解を妨げないものなら混入していても良いが、分解能力を落とさないよう注意が必要である。

【0049】なお、以上の実施例では、熱硬化性組成物骨格を構成するスチレン量を固定しているが、本実施例での使用量以下、例えば不飽和ポリエステル100重量部に対して40重量部のスチレンを架橋することによって得られた熱硬化性組成物は、本発明による分解溶液の浸透性がより大きく、分解処理時間を短縮することができる。但し、この場合も最終の分解程度は殆ど変わらないし、40重量部よりスチレン量を減らせば、重合硬化性が悪くなり未硬化の炭素炭素2重結合を多く残すことになり、熱硬化性組成物の物性を落とすことになる。

【0050】また以上の実施例では、不飽和ポリエステルを構成する飽和酸フタル酸と不飽和酸マレイン酸のモル比を1対1に固定したが、先にも述べたように熱硬化性組成物の分解処理においては、加溶媒分解を被る骨格結合のほとんどが、フタル酸の関与するエステル結合であることから、不飽和ポリエステルを構成する酸のうち、フタル酸(飽和酸)の含有量を多くすることによって、組成物の最終分解程度を向上させることができる。なお、酸の種類も本実施例で述べたものに限定されない。

【0051】なお、以上の実施例では、板状に成形した熱硬化性組成物を分解処理の対象としたが、分解処理可能な熱硬化性組成物はこれに限らず、少なくともポリカプロラク톤を混入した不飽和ポリエステル樹脂からなる塗料、パテ、接着剤などであってもよい。

【0052】〈実施例2〉本発明の熱硬化性組成物の好適な第2の実施例とその分解処理方法について説明する。本実施例による熱硬化性組成物は、前述の実施例の熱硬化性組成物不飽和ポリエステル樹脂とポリカプロラク톤を含み、さらにポリエステル繊維またはポリアミド繊維を含有して構成される。以下第2の実施例に関して熱硬化性組成物の製造方法および分解処理の結果を説明する。

【0053】不飽和ポリエステル樹脂38重量部に対して、ポリカプロラク톤(分子量4万、ダイセル化学(株)製、商品名:プラクセル)を2重量部、ポリエチレンテレフタレート繊維を10重量部、粒径約5 $\mu$ mの炭酸カルシウム50重量部、硬化剤である第3級ブチルパーオキシベンゾエイト(日本油脂(株)製、商品名:パーブチルZ)を混入・混練した後、150kg重/cm<sup>2</sup>の加圧下に120℃で硬化させることによって熱硬化性組成物を得た。不飽和ポリエステルは、日本触媒(株)製エポラックや昭和高分子(株)製リゴラック等を用いることができる。また、ポリエチレンテレフタレート繊維は、アライド シグナル(Allied Signal)社製(商標名COMPET)を用いた。

【0054】ポリエステル繊維を含有した本熱硬化性組成物は、強化剤として従来よく使用されるガラス繊維を用いた組成物に比べ、強度、弾性率の点で少し劣るものの、耐衝撃性、耐摩耗性、電機絶縁性等においては優秀

であり、これらはポリカプロラク톤混入によっても乱されるものではない。また、何よりも価格が他の素材に比べて安いという利点がある。さらに、成形性などにおいても同じく従来の不飽和ポリエステルFRPに劣るものではない。

【0055】また、ポリエチレンテレフタレート繊維ではなくポリエチレンナフタレート繊維など他のポリエステル繊維を用いることもできる。次に、この熱硬化性組成物を対象に分解試験を行った。厚さ1mmの板状に成形し、10×20mmの大きさに切削した熱硬化性組成物を、塩基であるカリウムエトキシド1g、1価アルコールであるエタノール15g、水15gから成る分解溶液に室温で浸漬した。

【0056】その結果、100時間後には熱硬化性組成物表面に多くの亀裂ができ、いくつかの片に分かれるまでに劣化しており、重量で15%減少していた。この場合もポリカプロラク톤混入量以上に減少している。また、分解溶液中には、炭酸カルシウムの粒子およびポリエステル繊維が観察され、組成物崩壊によって充填剤が液中に抜け落ちたことが分かる。また、このポリエステル繊維、熱硬化性組成物の表面および亀裂部に見えるポリエステル繊維は、顕微鏡観察から非常に腐食劣化していることが認められた。

【0057】上記のように、ポリカプロラク톤だけでなくポリエチレンテレフタレート繊維の存在のために、分解溶液が組成物中に速やかに浸透すると共に、ポリカプロラク톤が加溶媒分解され、次いで不飽和ポリエステル樹脂骨格を構成するエステル結合および組成物の強度を支えるポリエチレンテレフタレート繊維中のエステル結合の中にも加溶媒分解を受けるものが現れたため、熱硬化性組成物は大きく強度を失い崩壊する。

【0058】以上のように不飽和ポリエステル樹脂とポリカプロラク톤を含み、さらにポリエステル繊維であるポリエチレンテレフタレート繊維を含有した熱硬化性組成物は、塩基であるカリウムエトキシドと1価アルコールであるエタノールを含む溶液に浸漬することにより、不飽和ポリエステル、ポリカプロラク톤だけでなく、ポリエステル繊維も加溶媒分解を受けるため、分解溶液の浸透は加速されると共に強度の低下は大きく、著しく崩壊する。つまりポリエステル繊維は、組成物成形体において、強度を向上させる一方で、分解処理を加速させる役割を有する。

【0059】なお、熱硬化性組成物の構成、それらの配合比および製法などは、本実施例で示したものに限定されない。また、本実施例では、ポリエステル繊維を用いた例について説明したが、ポリアミド繊維(例えばユニチカ(株)製アピエール、帝人(株)製、コーネックスなど)を用いた場合においても、熱硬化性組成物の物性および分解性において何等劣るものではない。むしろ強度などにおいてはより優れている。なお、分解溶液の組



成、配合比などについても本実施例で示したものに限定されないことは言うまでもない。

【0060】〈実施例3〉本発明の熱硬化性組成物の好適な第3の実施例とその分解処理方法について説明する。本実施例による熱硬化性組成物は、前述の実施例の熱硬化性組成物に、さらに水を含ませ、これらを多数の水滴状態に分散保持しているよう構成されている。

【0061】この組成物は、少なくとも不飽和ポリエステル樹脂とポリカプロラクトンを含む硬化前の熱硬化性組成物中に、水を分散させる工程と、これを多数の水滴状態に分散保持させたまま硬化させる工程を含む熱硬化性組成物の製造方法により製造される。以下第3の実施例に関して熱硬化性組成物の製造および分解処理を行ったので、その結果を説明する。

【0062】熱硬化組成物を、不飽和ポリエステルが34重量部、ポリカプロラクトンが3重量部、スチレンが23重量部、水が40重量部で構成した。これらを激しく攪拌混合した後、混合物100重量部に対して1重量部の硬化促進剤ナフテン酸コバルトおよび1重量部の硬化剤メチルエチルケトンパーオキシドを加え、厚さ1mmの板状に常温で注型硬化した。

【0063】不飽和ポリエステルの構造中、グリコールなどの親水部分とベンゼン核などの疎水部分のバランスがとれ、樹脂自体が1種のノニオン界面活性剤に似た構造であれば、本実施例のように激しく攪拌するだけで容易に水を油中水滴型(Water in Oil)に分散できる。その他の構造であっても、親油性の界面活性剤や、あるいは3級アミン類(トリエタノールアミンなど)の併用で分散させ、そのまま硬化させて水滴を保持させることができる。

【0064】本実施例の熱硬化性組成物は、水が直径2～5μmくらいの小滴となって分散した形をとっている非常に軽量の組成物である。本熱硬化性組成物は、全く水を含有しない組成物に比べて曲げ強さ、圧縮強度などの物性は劣るものの、十分実用に堪え得る範囲であり、注型用、あるいは繊維などの充填剤で強化することによって使用することができる。その他成形性、硬化性などに関しては問題ない。またコストにおいては低下させることができる。

【0065】次に本実施例の熱硬化性組成物の注型板を10mm×20mmの長方形に切削し、水酸化カリウム1g、エタノール30gから成る分解溶液に室温で浸漬し分解した。なお、比較のため水を含有しない不飽和ポリエステル樹脂とポリカプロラクトンとからなる熱硬化性組成物(組成比は同じ)についても同様に分解した。その結果を表3に示す。

【0066】

【表3】

水滴	各時間後における重量変化率 (wt%)			
	50 h r	100 h r	200 h r	500 h r
あり	-3.4	-4.8	-5.0	-4.9
なし	-1.0	-1.7	-2.7	-2.7

【0067】表3から分かるように、水滴を保持する熱硬化性組成物の方が重量減少程度が大きく、また最終の分解程度に達するまでの時間もより短い。このように熱硬化性組成物における水滴の存在によって、分解処理時の加溶媒分解が加速され、また水滴そのものも分解によって抜け落ちるため、重量減少量、強度の低下が大きく、著しく崩壊する。

【0068】なお水分は、熱硬化性組成物中約90%くらいまで含ませることができるが、実用に堪え得るのは60%くらいまでである。この場合、水分量の増加と共に強度は直線的に減少する。また通常の環境においては、水分が逸散することは殆ど無いが、表面をコーティングしておくことがより望ましい。この場合コーティングは、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリビニルアセタール等の樹脂を溶解した溶液または分散させた懸濁液を塗布・乾燥することによって設けることができる。

【0069】コート層の厚みは、約0.1～0.5mmなので、コーティングした熱硬化性組成物の分解処理は、表面をヤスリなどで削った後、分解溶液に浸漬すればよい。なお、本実施例のように室温ではなく加熱によって硬化させる場合、特に、硬化に要する時間と硬化時の温度から、水が逸散しない条件を選択する必要がある。

【0070】〈実施例4〉本発明の熱硬化性組成物の好適な第4の実施例とその分解処理方法について説明する。本実施例による熱硬化性組成物は、前述の実施例の熱硬化性組成物に、さらに多数の気泡を含ませ、これらを多孔質状態に分散保持しているよう構成されている。

【0071】この組成物は、少なくとも不飽和ポリエステル樹脂とポリカプロラクトンを含む硬化前の熱硬化性組成物中に、水を分散させる工程と、これを多数の水滴状態に分散保持させたまま硬化させる工程と、直ちに水滴状態にある水分を揮発させて多孔質状の組成物とする工程を含む製造方法により製造される。以下第4の実施例に関して熱硬化性組成物の製造および分解処理を行ったので、その結果を説明する。

【0072】熱硬化組成物を、不飽和ポリエステルが34重量部、ポリカプロラクトンが3重量部、スチレンが23重量部、水が40重量部で構成した。これらを激しく攪拌混合した後、混合物100重量部に対して1重量部の硬化促進剤ナフテン酸コバルトおよび1重量部の硬

化剤メチルエチルケトンパーオキシドを加え、厚さ1mmの板状に常温で注型硬化した。

【0073】この板状熱硬化性組成物を、約1mmHgの減圧下に放置すると、約100時間で完全に水分は蒸発し、低発泡フォーム状の熱硬化性組成物を得た。このフォーム状熱硬化性組成物は、通常使用されるウレタンフォームなどよりも樹脂密度が高く、圧縮強さ、曲げ強さなどの大きいフォームとして、人工木材などに応用できる。また、樹脂密度同等のウレタンフォームと比較しても材料コストは大幅に低減できる。

【0074】次に、このフォーム状の熱硬化性組成物を10×20mmの長方形に切削し、水酸化ナトリウム1g、エタノール27g、水3gから成る分解溶液に室温で浸漬した。この熱硬化性組成物は、多孔質状であるため、またポリカプロラク톤の存在も相まって、分解溶液の浸透が非常に速やかであり、ポリカプロラク톤と組成物骨格を構成するエステル結合までが加溶媒分解を受け、80時間後には、約30wt%の重量減少を示すまで分解され、崩壊状態にあった。

【0075】以上のように、不飽和ポリエステル樹脂にポリカプロラク톤を混入し水を分散させ、そのまま硬化させた後、直ちに水分を揮発させて多孔質状とした熱硬化性組成物は、通常のウレタンフォームなどよりも強度の大きいフォームとして使用できると共に、水酸化ナトリウムとエタノールを含む分解溶液に浸漬することによって、多孔質状であるため、また分散するポリカプロラク톤の存在のために分解溶液が組成物中に非常に速やかに浸透すると共に、ポリカプロラク톤と組成物骨格を構成するエステル結合が加溶媒分解を受けるため、短時間で組成物は大きく強度を失い、崩壊する。なお、本実施例では、硬化後の水分の揮発は減圧によったが、加熱により水分の蒸発を促しても良い。

【0076】〈実施例5-1〉本発明のモールド材の好適な第1の実施例とその分解処理方法について説明する。本発明によるモールド材は、少なくとも不飽和ポリエステル樹脂とポリカプロラク톤を含む熱硬化性組成物を基材とする。以下、モールド材の製造、成形および分解処理を行ったので、その結果を説明する。

【0077】本実施例では、実施例1で説明した不飽和ポリエステル樹脂とポリカプロラク톤を含む熱硬化性組成物を基材にしたモールド材の例を説明する。不飽和ポリエステル樹脂（日本触媒（株）製、商品名：エポラック）24重量部に対して、ポリカプロラク톤（分子重4万、ダイセル化学（株）製、商品名：プラクセル）の30wt%スチレン溶液を6重量部、硬化剤第3級ブチルパーオキシベンゾエイト（日本触媒（株）製、商品名：パーブチルZ）を0.5重量部加え、良く混合し、基材となる、不飽和ポリエステル樹脂100重量部に対してポリカプロラク톤6.4重量部を混入した熱硬化性組成物を得た。

【0078】次に、フィラーである炭酸カルシウム57重量部、離型剤であるステアリン酸亜鉛2重量部、および増粘剤酸化マグネシウム1重量部をニーダに移し、乾式混合を行った。約5分後、均一に混ったこの乾式混合物に、先に混合しておいた熱硬化性組成物30重量部を徐々に加え、混練し、均一なペースト状のものを得た。更に、このペースト状物に、10重量部のガラス繊維をまんべんなく分散させながら、極力短時間で添加し、ガラス繊維が濡れて均一に分散したところで混練を終了して、モールド材を得た。

【0079】こうして得られたモールド材は、バルク状であるので、通常BMC (bulk molding compound) と呼ばれる成形材料の1種であり、スチレンを含むにもかかわらず、非粘着状態である。このモールド材をトランスポートに入れ、金型温度150℃、150kg/cm<sup>2</sup>の注入圧力でトランスファー成形を行い、板状の成形体を得た。

【0080】この成形体を、通常工業的によく使用される不飽和ポリエステル樹脂から成るFRP（繊維強化プラスチック）と比較した場合、成形性、硬化性（硬化時間、ゲル化時間）、強度などに関してはほぼ同等であり、寸法安定性に関しては、より優れていることがわかった。ただスパイラルフロー長さが、幾分短くなるが成形上問題になるようなものではない。従って本発明によるモールド材は、通常FRP材料が使用されるような用途へは、十分応用できる。

【0081】次に、本発明によるモールド材を用いた板状成形体を、水酸化ナトリウム2g、エタノール10g、メタノール20gから成る分解溶液に室温で浸漬し、分解処理を行った。その結果、200時間後には、強度は極端に低下し、容易に形状を崩せる状態であり、成形状態を保持できなくなっていた。つまり、分解溶液の成形体への浸透によって、モールド材の基材でありバインダーであるポリカプロラク톤と不飽和ポリエステル樹脂が加溶媒分解を受けるため、モールド成形体はもはや形状を維持できなくて崩壊するのみである。

【0082】以上のように、少なくとも不飽和ポリエステル樹脂とポリカプロラク톤を含む熱硬化性組成物を基材とするモールド材は、現FRP材料と同等に応用できる成形材料であると共に、少なくとも塩基である水酸化ナトリウムと1価アルコールから成る分解溶液に浸漬することによって、室温でも容易に崩壊させることができる。

【0083】なお、本実施例では成形時にトランスファー成形を用いたが、圧縮成形、射出成形などによっても良い。また、以上の実施例では、バルク状のモールド材について説明したが、バルク状以外にも、シート状のSMC (sheet molding compound) や、粒状のPMC (pelletized type molding compound) であってもよい。

【0084】〈実施例5-2〉本実施例では、不飽和ポリエステル樹脂とポリカプロラク톤を含み、更にポリエステル繊維またはポリアミド繊維を含有する熱硬化性組成物を基材にしたモールド材の例を説明する。不飽和ポリエステル樹脂（昭和高分子（株）製、商品名：リゴラック）19重量部に、ポリカプロラク톤（分子量4万、ダイセル化学（株）製、商品名：プラクセル）1重量部、硬化触媒である第3級ブチルパーベンゾエイトを0.4重量部を加え、良く混合し基材となる熱硬化性組成物を得た。

【0085】次に、粒径4〜6 $\mu$ mの炭酸カルシウム68重量部、離型剤であるステアリン酸亜鉛1.2重量部、および増粘剤である水酸化カルシウム0.4重量部をニーダ内で乾式混合した上に、先の熱硬化性組成物を徐々に加え、混練した。更に、ポリエチレンテレフタレート繊維を10重量部加え、均一に分散したところで混練を終了し、塊状のモールド材を得た。このモールド材を、プランジャー〜スクリー式射出成形機のホッパー部に圧入し、金型表面温度150℃、スクリー回転数50rpm、射出圧力140kg/cm<sup>2</sup>、射出時間5秒、保圧時間30秒の条件で射出成形を行った。

【0086】この成形によって得られる成形体は、ガラス繊維で強化した成形体に比べ軽量であり、自動車部品やスポーツ用品など従来のFRPが使用されている分野において、さらなる軽量化を実現することができる。また、ガラス強化成形体より表面がなめらかであり、ハンドリングが常であるような部材には都合がよい。また、ガラス繊維強化品に比べ、強度、弾性率は低下するものの、電気絶縁性、耐衝撃性、強靱性に優れているので、電気機器用や構造材料としての十分使用可能である。また、成形時における加工性もガラス繊維強化成形材料を上回る。

【0087】次に、本発明のモールド材を用い、20mm $\phi$ ×15mmHの円柱状に成形した成形体を、水酸化ナトリウム2g、エタノール20g、水10gから成る分解溶液に室温で浸漬し、分解処理を行った。また同時に、配合比は同じでポリエチレンテレフタレート繊維をガラス繊維で置き換えたモールド材による成形体も分解処理を行った。

【0088】その結果、200時間後においては、両成形体ともに表面に多くの亀裂が生じ、分解液中には成形体崩壊によって抜け落ちた炭酸カルシウム、ポリエチレンテレフタレート繊維あるいはガラス繊維が観察された。しかし50時間後や100時間においては、ポリエチレンテレフタレート繊維含有成形体の方が、明らかに分解液浸透性が速く、従って劣化する進行程度も速い。

【0089】また、本成形体は少し厚みのある成形体であり、内部まで完全に分解液が浸透するには時間を要するためか、200時間後では完全に崩壊するまでには至らなかったが、破壊強度は約8分の1程度にまで低下し

ていた。ガラス繊維含有成形体の破壊強度低下は、約4分の1程度であることや、分解液中や成形体亀裂面に見えるポリエチレンテレフタレート繊維は腐食劣化していたことから、この分解処理によって成形体の強度を支えるポリエチレンテレフタレート繊維も加溶媒分解を受け、強度が大幅に低下したことが分かる。

【0090】以上のように、不飽和ポリエステル樹脂とポリカプロラク톤を含み、更にポリエステル繊維を含有する熱硬化性組成物を基材にしたモールド材は、易加工性であり、その成形体はガラス繊維含有物に比べ、軽量であると共に電気絶縁性、耐衝撃性、強靱性に優れている。また塩基である水酸化ナトリウムと1価アルコールであるエタノールを含む分解溶液に浸漬することにより、ポリカプロラク톤、不飽和ポリエステル樹脂だけでなく、強度を支えるポリエステル繊維も加溶媒分解を受けるため、分解液の浸透は促進されると共に、強度の劣化は大きい。

【0091】なお、本実施例では、ポリエステル繊維を用いた例について説明したが、ポリアミド繊維を用いた場合でも、モールド材の物性および成形体の物性、分解性に関して何等劣るものではない。また、本実施例では成形時に射出成形を用いたが、圧縮成形、トランスファー成形などによっても良い。なお、本実施例では、バルク状のモールド材について説明したが、バルク状以外にも、シート状のSMC (sheet molding compound) や、粒状のPMC (pelletized type molding compound) であってもよい。

【0092】〈実施例5-3〉本実施例では、不飽和ポリエステル樹脂とポリカプロラク톤を含み、水を分散保持していることを特徴とする熱硬化性組成物を基材にしたモールド材の例を説明する。熱硬化性組成物を、不飽和ポリエステルが28重量部、ポリカプロラク톤が2.5重量部、スチレンが20重量部、水が50重量部、トリエタノールアミン1重量部、硬化剤である第3級ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート（日本油脂（株）製、商品名：パーブチルO、パーキュアO）が0.5重量部で構成し、これら混合後、激しく攪拌し、水を油中水滴型に分散させた。

【0093】この熱硬化性組成物40重量部に対して、離型剤ステアリン酸亜鉛1.5重量部、炭酸カルシウム58重量部、増粘剤酸化マグネシウム0.5重量部を混ぜ、良く練りペースト状物を得た。ガラス繊維をカッターで切断したチョップドストランドを、ポリエチレンフィルム上に散布し、先のペースト状物を含浸させることによってモールド材を得た。含浸を終えたモールド材は、必要長さを巻き取って、熟成させ必要な稠度に至るまで増粘せしめる。この結果、ペースト状物100重量部に対して、約30重量部のガラス繊維が配合されたことになる。

【0094】こうして得られたモールド材は、シート状

であるので、通常SMC (sheetmolding compound) と呼ばれる成形材料の1種であり、スチレンを含むにもかかわらず、非粘着状態である。また、水が直径2~5  $\mu$ mの大きさの小滴となって分散しており、水を含有する分だけ軽量の成形材料である。

【0095】次に、このモールド材を型に入れ、型を閉じることによって100 kg/cm<sup>2</sup>の圧をかけ、温度65℃で圧縮成形を行った。こうして得られた成形品は、全く水を含有しないものと比べて、軽量であり、成形性、硬化性などに関しては問題ない反面、曲げ強度、圧縮強度などにおいて少し劣るが、強化材であるガラス繊維を含有しているため十分実用に耐える成形品である。

【0096】本発明におけるモールド材を用い成形した板状の成形体を、水酸化ナトリウム1g、ナトリウムメトキシド1g、メタノール25g、水5gから成る分解溶液に浸漬して室温で分解を行った。その結果、本モールド材の成形体の分解性も、実施例3で説明した基材となる熱硬化性組成物の分解と同じように、水滴の存在によって分解液の浸透、加溶媒分解が加速され、また分解により水滴が抜けることによって、重量は減少し強度は低下すると共に、多孔質状になるために更なる分解液の浸透を誘発する。従って著しく崩壊することになる。

【0097】なお、水分の量は、実用に耐え得る強度を得るため、モールド材中60wt%までであることが望ましい。なお、水分の逸散を避けるためモールド材製造後は、なるべく早く成形することが望ましい。また成形後も通常の環境では、水分が逸散することはないが、表面を熱可塑性の樹脂などでコーティングしておくことがより望ましい。また、成形後、減圧状態にして水分を故意に逸散させれば、多孔質状の成形体を得ることもでき、フォーム材として人工木材などにも使用できる。

【0098】なお、本実施例で用いたトリエタノールアミンは、水を油中分散で安定させるもので、その他、親油性の界面活性剤や3級アミン類を用いることができるし、また攪拌のみで分散安定させることができるのであれば、敢えて使う必要はない。

【0099】また、硬化のための触媒（および促進剤）は、水を含有していることを考え、常温硬化型のケトンパーオキシド~コバルト有機酸塩系、アシルパーオキシド~芳香族3級アミン系を使用するか、本実施例で示したような中温硬化型のパーオキシエステル系やパーオキシカーボネイト系を使用することが望ましい。その場合、特に常温硬化系の場合は、モールド材製造から成形までの猶予時間が余りないので十分注意する必要がある。また、高温の硬化剤を使用する場合は、硬化時間と硬化温度から水が逸散しないような条件を吟味する必要がある。

【0100】また、本実施例では、シート状のモールド材について説明したが、シート状以外にも、バルク状の

BMC (bulk molding compound) や、粒状のPMC (pelletized type molding compound) であってもよい。

【0101】以上の実施例から分かるように、少なくとも不飽和ポリエステル樹脂とポリカプロラクトンを含む熱硬化性組成物を基材とするモールド材は、少なくとも塩基と1価アルコールから成る分解溶液に浸漬すれば、熱硬化性組成物の有する分解能が発揮され、加溶媒分解を受け、崩壊する。

【0102】なお、モールド材を構成する組成は、本実施例使用のものに限定されず、酸化ベリリウム、酸化マグネシウム、水酸化マグネシウム、酸化カルシウム、水酸化カルシウム、酸化亜鉛などの増粘剤や、ステアリン酸、ステアリン酸カルシウムなどの離型剤、過酸化ベンゾイル、第3級ブチルパーオクトエートなどの硬化剤、カルナバワックス、パラフィンなどのワックス、酸化クロム、カーボンブラック、チタン白などの着色剤を混入することもできる。また組成比も本実施例の値に限定されない。

【0103】また、以上の実施例では、本発明によるモールド材を用いて板状成形体を成形した例のみ示したが、もちろんこれに限定されるものではなく、建設資材、土木資材、住宅機器、自動車部品用などに様々な形状に成形することができる。例えば、モータと一体成形することによりモールドモータを得ることができるが、この場合モールド材の分解処理は、モールド材の崩壊のみならず、鉄、銅からなるコイル、ステータなどの金属部品の回収も可能にするために、非常に有効な応用例だと言える。

【0104】また、以上の実施例の成形時や分解時における各条件の値、および分解溶液の組成などは本実施例に限定されることは、もちろんない。

【0105】（実施例6）本発明の熱硬化性組成物の分解処理装置の、その好適な第1の実施例について説明する。本発明による熱硬化性組成物の分解処理装置は、少なくとも不飽和ポリエステル樹脂とポリカプロラクトンを含む熱硬化性組成物を分解溶液に浸漬して保持する保持手段と、分解液中に不溶の固形分を濾過する濾過手段と、前記濾過後の濾液から少なくとも1価アルコールを含む溶媒を留去する留去手段と、前記濾過後の固形分および前記留去後の固形分から少なくとも飽和酸を溶解分離する分離手段を有する。以下第1の実施例に関して熱硬化性組成物の分解処理を行ったので、その結果を説明する。

【0106】マレイン酸、イソフタル酸、プロピレングリコールの重合から成る不飽和ポリエステル34重量部に対して、スチレン23重量部、ポリカプロラクトン（分子量4万）3重量部、硬化剤第3級ブチルパーオキシベンゾエイト（日本油脂（株）製、商品名：パーブチルZ）を1重量部を混合、更に粒径50  $\mu$ mの炭酸カル

シウムを 30 重量部、直径 0.5 mm、長さ 20 mm のガラス繊維を 10 重量部秤量してこれらを混練し、 $150 \text{ kg/cm}^2$  の加圧下に  $120^\circ\text{C}$  で約 30 分間硬化させて熱硬化性組成物成形体 1 を得た。

【0107】次に、この熱硬化性組成物を分解処理装置にて分解処理した。本発明における分解処理装置の概略図を図 1 に示す。この分解処理装置は、熱硬化性組成物成形体を浸漬保持の後、濾過、留去、溶解の組み合わせから成る作業を行う。このうち熱硬化性組成物を浸漬保持後の分解溶液に対して、分解処理装置が施した一連の工程手順を図 2 に示した。

【0108】この熱硬化性組成物成形体 1 (1000 g) を、塩基である水酸化ナトリウム 50 g、エタノール 2700 g、水 300 g から成る分解溶液 2 a を満たした分解槽 2 に室温で浸漬したところ、100 時間以内に成形体 1 は 600 g まで重量が減り、いくつかの片に分かれ、分解溶液中には炭酸カルシウムやガラス繊維などの充填剤が抜け落ちていたのが観察された。

【0109】この装置は、まず、バルブ 3 と三方コック 4 の切り替えにより、組成物分解後の分解溶液 2 a を分離槽 5 に導き、G4 (細孔大きさ  $5 \sim 10 \mu\text{m}$ ) ガラスフィルター 5 a を用いて濾過を行った。この濾過によって濾液 6 とガラスフィルター 5 a 上の固形物に分離された。固形物は、粒子、繊維、および白色沈澱から成る。この分離終了後、三方コック 4 の切り替えで注入槽 8 から水酸化ナトリウム水溶液を 30 g 加えると、ガラスフィルター 5 a 上の白色沈澱は溶解し、粒子、繊維からなる固形物 7 はそのままであった。溶解した白色沈澱は、濾液 6 と混合し再び析出した。

【0110】続いてこの濾液 6 は、バルブ 9 の開放によってガラスフィルター 10 で濾過され、濾液 11 と白色沈澱 12 に分離された。白色沈澱 12 は、不飽和ポリエステル骨格を成していたイソフタル酸であり、エタノールで洗浄し乾燥するとよい。イソフタル酸は、不飽和ポリエステルなどのポリエステルの原料などとして再び使用することができる。また、固形物 7 および分解槽 2 に存在する残渣物は、炭酸カルシウム粒子とガラス繊維および分解されない樹脂分であり、再び本発明による熱硬化性組成物およびその他の熱硬化性樹脂や熱可塑性樹脂の充填剤として再利用することができる。濾液 11 は、バルブ 13 の開放によって加熱槽 14 へ導かれ、エタノールと水からなる溶液 15 は留去され、冷却管 16 を通りタンク 17 で液状で貯えられ、加熱槽 14 には、固形物が残る。

【0111】次に、三方コック 19 の切り替えによって、注入槽 20 から約 100 g の水を加熱槽 14 へ加えると、固形物はいくつか溶解したが、白色沈澱 18 が溶け残った。この白色沈澱 18 はポリカプロラクトンであり、分解溶液による加溶媒分解によって分子量は減少していた。バルブ 21 の開放とガラスフィルター 22 による濾

過で白色沈澱 18 を取り除いた濾液 23 は、水酸化ナトリウム水溶液であり、バルブ 24 の開放によって注入槽 8 に貯えることができる。また、分解槽 1 に導き、分解液に混合するように装置設計することも可能である。一方、タンク 17 で貯えられた溶液 15 は、水とエタノールの混合溶液であり、バルブ 25 の開放で、熱硬化性組成物の分解溶液として再度使用することができる。

【0112】以上のように、本発明による熱硬化性組成物の分解処理装置は、熱硬化性組成物を分解溶液に浸漬保持した後、分解溶液に対して、分解液中に不溶の固形分を濾過する濾過工程と、前記濾過後の濾液から少なくとも 1 価アルコールを含む溶媒を留去する留去工程と、前記濾過後の固形分および前記留去後の固形分から飽和酸であるイソフタル酸およびポリカプロラクトンをアルカリ水溶液と水によって溶解分離する分離工程を施すことにより、熱硬化性組成物を分解処理すると共に、分解処理後の分解溶液は各成分に分別される。

【0113】また、各分別された物質は、本発明による熱硬化性組成物やその分解処理方法およびその他の用途に再利用することができる。なお本実施例では、熱硬化性組成物の分解処理において不飽和ポリエステルは構成要素としてはイソフタル酸のみが加溶媒分解によって分解溶液中出现した例であったが、更に加溶媒分解が進んで、イソフタル酸以外にプロピレングリコールが分解溶液中に抜け落ちた場合は、分解装置の留去手段における分留装置を付加することによってエタノール、水と分別することができる。なお、こうして得られたプロピレングリコールは、不飽和ポリエステル樹脂や、その他ウレタン樹脂などの成分として再使用することができる。

【0114】また、各段階で濾過に用いるフィルターはガラスフィルター以外にも、素焼き濾過器、白金海面層濾過器、多孔性酸化アルミニウム濾過器、布製のファブリックフィルターなどを用いることができし、細孔の大きさも、熱硬化性組成物の組成や充填剤、炭酸カルシウムの粒径に応じて変えることができる。また、濾過操作においても、普通濾過であっても、吸引濾過などであっても良い。また、分解装置の各構成における装備は、本実施例で示したものに限らず、例えば、熱硬化性組成物の分解処理を加速するために、分解槽 2 に攪拌子や加熱用ヒータを導入することもできる。

【0115】なお、この分解処理装置によっても、分解後の分解溶液を、100% 完全に各成分に分別することは事実上不可能である。従って濾液 11 や濾液 23 にフタル酸やポリカプロラクトンが極少量残存することはあるが、そのまま分解処理液として再使用しても能力に大きな違いがでるほどにはならない。また、いくつかの熱硬化性組成物を分解処理した後、この分解処理液全部を一度に分別しても良いし、分解処理液の一部を連続的に熱硬化性組成物を浸漬保持する系外に導き、濾過、留去、溶解の手段による分別を施し、フタル酸、ポリカブ

23

ロラクトン、炭酸カルシウム、ガラス繊維などを取り除いてから分解溶液を熱硬化性組成物を浸漬保持する系へ戻すような連続循環型であっても良い。

【0116】また、分解処理後の分解溶液中に存在する物質の一部分離の目的であるなら、本発明による分解処理装置の一部手段のみを用いるだけでも良い。なお、熱硬化性組成物、およびその分解処理溶液の組成、配合比や分別溶解に用いた溶液の種類、分量なども、本実施例に限定されるものではない。例えば、加熱槽14における溶解分離において、本実施例では水を用い水酸化ナトリウムを溶解分離したが、酢酸エチル、酢酸メチル、トルエンなどの有機溶剤を用いてポリカプロラクトンの方を溶解分離することもできる。しかしその場合、注入槽8に導き、系内で再使用することはできない。

【0117】また、図1における装置図は、あくまで概略を示したものであり、形状や配置あるいは各槽をつなぐ配管などは必ずしもこの図の通りでなくとも良い。

【0118】

【発明の効果】以上説明したように本発明では、不飽和ポリエステル樹脂中にポリカプロラクトンが均一に分散するよう熱硬化性組成物、およびそれらを基材としてモールド材を構成したので、この組成物およびモールド材が使用後において廃棄されたときには、少なくとも塩基と1価アルコールを含む分解溶液に浸漬することによって、組成物は容易に分解し、またこのとき組成物は軟らかいゴム様であり、粉碎、変形、他部品との分離・剥離などの処理を簡単に施すことができると共に、分解溶液についても分解処理装置によって分別されて各成分が再利用可能となるため、分解処理による廃棄処理量を低減することもできる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の熱硬化性組成物の分解処理装置の第1

24

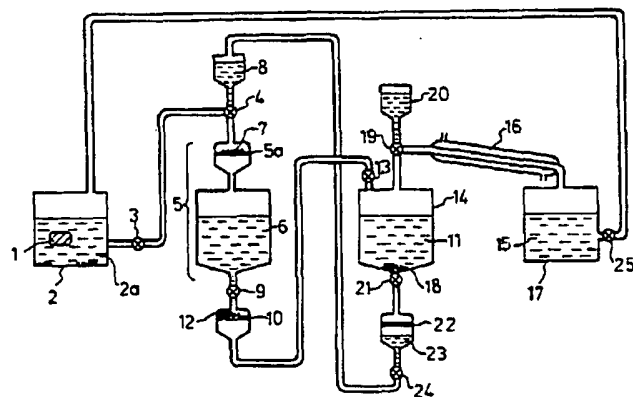
の実施例を説明する概略図。

【図2】本発明の熱硬化性組成物の分解処理装置の第1の実施例を説明する工程手順図。

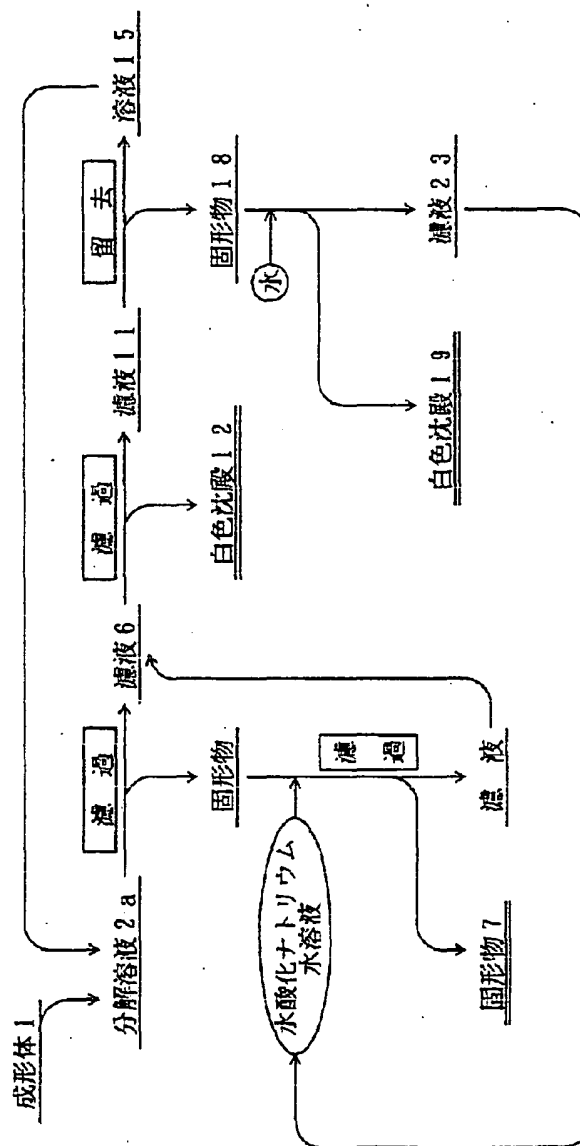
【符号の説明】

- 1 熱硬化性組成物成形体
- 2 分解槽
- 2a 分解溶液
- 3 バルブ
- 4 三方コック
- 5 分離槽
- 5a ガラスフィルター
- 6 濾液
- 7 固形物
- 8 注入槽
- 9 バルブ
- 10 ガラスフィルター
- 11 濾液
- 12 白色沈澱
- 13 バルブ
- 14 加熱槽
- 15 溶液
- 16 冷却管
- 17 貯蔵槽
- 18 固形物
- 19 3方コック
- 20 注入槽
- 21 バルブ
- 22 ガラスフィルター
- 23 濾液
- 24 バルブ
- 25 バルブ

【図1】



【図 2】



(51) Int. Cl. <sup>6</sup>

識別記号

庁内整理番号

FI

技術表示箇所